

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289271

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00
H01L 31/04

(21)Application number : 2001-088647

(71)Applicant : SHARP CORP
DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2001

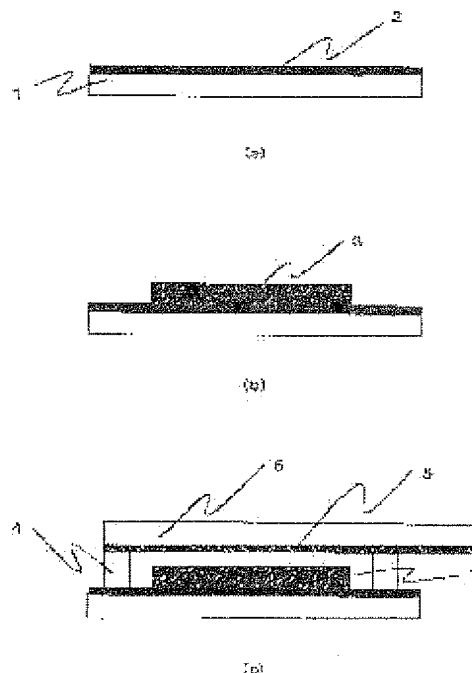
(72)Inventor : FURUMIYA RYOICHI
KAN REIGEN
YAMANAKA RYOSUKE
ISHIKO ERIKO
KONO MICHYUKI

(54) PIGMENT SENSITIZED SOLAR CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment sensitized solar cell easily controlling electrolyte composition and simplify a working process during manufacturing.

SOLUTION: This cell comprises a transparent substrate 1, a transparent conductive film 2 formed on the substrate, and a conductive substrate 6 mounted on a place opposite to the film and has a porous semiconductor layer that has absorbed pigment and electrolyte 7 between the film and the substrate. The electrolyte is gel electrolyte 7 containing an oxidation-reduction agent and a solvent that can dissolve the agent in a network structure cross-linking a compound A having at least one kind of isocyanate group with a compound B having at least one kind of amino group.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-289271
(P2002-289271A)

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| H 0 1 M 14/00 | | H 0 1 M 14/00 | P 5 F 0 5 1 |
| H 0 1 L 31/04 | | H 0 1 L 31/04 | Z 5 H 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-88647(P2001-88647)

(22) 出願日 平成13年3月26日(2001. 3. 26)

(71) 出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000003506
第一工業製薬株式会社
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 古宮 良一
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(74) 代理人 100059225
弁理士 葛田 瑠子 (外1名)

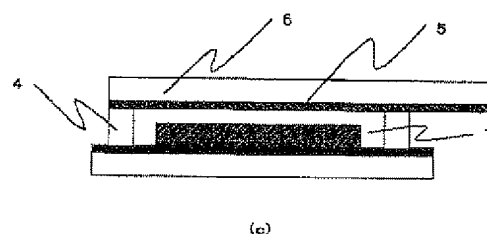
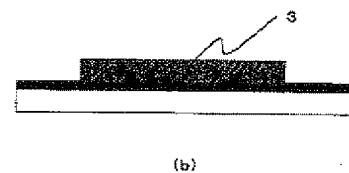
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電解質組成の制御が容易で、製造の際の作業工程が簡略化できる、色素増感型太陽電池を提供する。

【解決手段】 透明基板1と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜2と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板6とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質7とを有する色素増感型太陽電池において、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質7であるものとする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質である

ことを特徴とする、色素増感型太陽電池。

【請求項2】前記化合物A及び化合物Bのうちの少なくとも一種類が、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項3】前記高分子構造の一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項2に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項4】前記溶媒が、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系からなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【請求項5】前記酸化還元体がヨウ素とヨウ素化合物からなることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は色素増感型太陽電池に関するものであり、詳しくは特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有させたゲル電解質を使用する色素増感型太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池*

*の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。この色素増感型太陽電池で用いられている光電変換材料からなる半導体層としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。

【0003】例えば、特許掲載公報第2664194号には、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体層の表面に吸着させた金属酸化物半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【0004】また、特公平8-15097号公報には、金属イオンをドーブした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する色素増感型太陽電池が記載されている。さらに、特開平7-249790号公報には、半導体層の表面に分光増感剤のエタノール溶液を加熱還流させることにより得られる光電変換材料用半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

【0005】一般的な電解液を使用した色素増感型太陽電池の作製工程について、図1に基づき説明する。

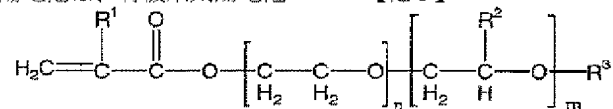
【0006】図1は、従来の色素増感型太陽電池の構造を示す模式断面図である。

【0007】まず、透明支持体11の表面に透明導電膜12を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層13を形成して、この多孔性半導体層13に色素を吸着させる。次に、対極15に白金膜16などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層13と白金膜16とが相対向するように透明支持体11と対極15とを重ね合わせる。さらに、透明支持体11と対極15の側面をエポキシ樹脂17などで封止し、その間に酸化還元体を含む電解液を注入して電解液層14とすることにより、色素増感型太陽電池が作製される。

【0008】電解液層14からの液漏れを防止するため、特開平8-236165号公報、特開平9-27352号公報には、電解液層を固体化した色素増感型太陽電池が記載されている。電解液層の固体化方法としては、次の方法が知られている。

【0009】まず、次の一般式；

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基である。 n は1以上の整数であり、 m は0以上の整数であって、 m/n は0～5の範囲である。)で表されるモノマーを、エチレングリコールに溶解して得られたモノマー溶液に、酸化還元体であるヨウ素化合物(ヨウ化リチウムなど)を溶解させ、多孔性半導体層に含浸させた後、紫外線もしくは熱により重合させて高分子化合物を

製造する。その後、別の酸化還元体であるヨウ素を昇華させることによりドーブを行うことで固体化された電解液層が形成されている。

【0010】また、特開平7-320782号(三洋電機)には、リチウムイオン伝導体としてウレタンを用いたゲル電解質の例が記載されている。この場合、モノマーとしては3種類以上を用いており、ゲル電解質は、高分子化合物を電解質溶液に含浸することにより製造して

いる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平9-27352号では、ポリエーテル系モノマーの架橋体を用いた光電変換素子が挙げられているが、この場合、モノマー架橋をラジカル重合で行うため、色素増感型太陽電池に用いるヨウ素が架橋前のモノマーに存在すると重合を阻害するという問題があった。また、重合させたあとにヨウ素を注入しているため、ゲル電解質中のヨウ素濃度の定量化が困難であった。

【0012】また、特開平7-320782号公報は、固体電解質二次電池に関するものであり、電極内部の電解質を作製する方法などは記載されていない。また色素増感型太陽電池の多孔性半導体層はナノオーダーの粒子により形成されているため、ゲル電解質を細孔内部に浸透させるのは、マイクロオーダーの電極材料を用いているリチウム二次電池の場合よりも困難である。そのため、特開平7-320782号に開示された技術を色素増感型太陽電池へ適用するのは困難である。

【0013】本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、ヨウ素等が架橋前のモノマーに存在していても重合及び架橋反応が進むモノマーを使用することにより、ゲル電解質組成の制御が可能で、かつ製造の際の作業工程が簡易化される、高分子電解質を有する色素増感型太陽電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と、電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、酸化還元体及びこれを溶解可能な溶媒を含有したゲル電解質であるものとする（請求項1）。

【0015】前記化合物A及び化合物Bは、そのうちの少なくとも一種類を、分子量500～50,000の高分子構造を有する化合物とすることができる（請求項2）。

【0016】前記高分子構造は、一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であるものとする（請求項3）。

【0017】前記溶媒としては、カーボネート系、エーテル系、ラクトン系、ニトリル系、及びアルコール系からなる群から選択された一種類又は二種類以上を使用す

ることができる（請求項4）。

【0018】前記酸化還元体としては、ヨウ素とヨウ素化合物からなるものが使用可能である（請求項5）。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板の表面に形成された透明導電膜と導電性基板との間に色素が吸着された多孔性半導体層と電解質層を有する色素増感型太陽電池において、電解質層中の酸化還元体が、イソシアネート基を有する化合物とアミノ基を有する化合物とを架橋してなる網目構造体に保持されていることを特徴とする。

【0020】上記のイソシアネート基を有する化合物Aは、一分子中にひとつ以上のイソシアネート基を持っている化合物であればよい。具体的には、(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、(A1)～(A3)の2量体、3量体などの多量体および変性体であってもよい。

【0021】また、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例のイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネート基を1つ以上有する分子量500～50,000のプレポリマーなどが挙げられる。

【0022】ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

【0023】高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0024】その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

【0025】また、活性水素基の例としては、 $-SH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHC(=O)NH-$ 基、 $-NHC(=O)O-$ 基、 Na^+ [$CH(COOCH_2H_5)$]基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-NH_2$ 基が好ましい。

【0026】イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上を組み合わせて用いることもできる。

【0027】一方、化合物Bは、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する化合物であればよく、例としては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミンなどが挙げられる。またアミノ基と共に他の活性水素基を有する化合物の例として、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エタノールアミン、スクシニアミド酸などが挙げられる。

【0028】化合物Bとしては、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する、分子量500~50,000の高分子構造を有する化合物も使用可能である。

【0029】高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

【0030】その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

【0031】化合物Bとしては、これらの化合物より2

種類以上を組み合わせて用いることもできる。

【0032】化合物Aと化合物Bとの混合比は、化合物Aと化合物Bの組み合わせによって異なり、また高分子の架橋性および色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

【0033】本発明においては、上記化合物Aと化合物Bとが架橋してなる網目構造体と、それに注入される電解液とから、ゲル電解質が構成される。

【0034】電解液は酸化還元体と溶媒とから成り、これらは一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであればよく、特に限定されないが、好ましい例としては以下のものが挙げられる。

【0035】酸化還元体としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、および $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $CaBr_2$ などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが特に好ましい。

【0036】酸化還元体の濃度は、通常0.1~1.5モル/リットルの範囲であり、中でも0.5~1.5モル/リットルの範囲が好ましい。

【0037】また、溶媒は非プロトン性の溶媒であることが好ましく、例としては、環状エステル類、環状炭酸エステル類、環状エーテル類、鎖状カルボン酸エステル類、鎖状炭酸エステル類、スルフォラン類が挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても、2種類以上用いてもよい。

【0038】太陽電池では、多孔性半導体中に、十分にゲル電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。このため、電解液、化合物A、及び化合物Bの混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることが好ましい。このときの電解液、化合物A、化合物Bの混合溶液の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどにより、その順序などを適宜選択できる。

【0039】架橋方法としては、主として熱架橋法が適用される。架橋条件は、化合物Aと化合物Bの種類および組み合わせ、または触媒の使用、不使用によって異なるので、それぞれの系に適した条件を適宜選択すればよいが、架橋温度は通常は0℃から90℃の範囲が好ましい。

【0040】架橋の際には、触媒を用いてもよい。使用可能な触媒としては、一般的にポリウレタンフォームを製造する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒の例として、スタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテートなど、アミン触媒の例として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0041】触媒の添加量は、化合物A、化合物Bおよび電解質溶液の総重量に対して、通常は0.001～5wt%の範囲である。

【0042】多孔性半導体層を構成する多孔性半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの多孔性半導体は、2種類以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

【0043】多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体が好ましい。

【0044】膜状の多孔性半導体を形成する場合の好ましい基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。

【0045】膜状の多孔性半導体を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

【0046】具体的には、（1）基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、（2）基板上に所望の原料ガスをを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を成膜する方法、（3）原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および、（4）電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

【0047】多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、0.5～20 μ m程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には10～200m²/g程度が好ましい。

【0048】上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば1nm～500nm程度の平均粒径を有する単一または化合物半導体の粒子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

【0049】上述の多孔性半導体の乾燥および焼成は、

使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の温度範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行ってもよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

【0050】電極として使用することができる透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えばITO（インジウム－錫酸化物）、SnO₂などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。

【0051】多孔性半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

【0052】ここで使用することができる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

【0053】インターロック基は、励起状態の色素と半導体の導電体との間の電子移動を容易にする電気的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビスピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素などが挙げられる。

【0054】色素を溶解するために用いる溶媒の例としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0055】溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類により適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためには、ある程度高濃度である方が好ましい。例えば、5×10⁻⁵モル／リットル以上の濃度が好ましい。

【0056】色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。なお、吸着を効果的に行うには加熱下にて浸漬を行えばよ

い。

【0057】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】〔実施例1〕以下の方法で高分子固体電解質を用いた色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を評価した。

【0059】色素増感型太陽電池の作製方法について、図2を用いて説明する。図2(a)～(c)は、作製手順を追った色素増感型太陽電池の模式断面図である。図2において、符号1は透明基板、符号2は透明導電膜、符号3は酸化チタン膜、符号4はセパレーター、符号5は白金膜、符号6は導電性基板、符号7はゲル電解質層をそれぞれ示す。

【0060】ガラスからなる透明基板1上に SnO_2 からなる透明導電膜2を真空蒸着により形成し、この透明導電膜2上に、以下の方法で酸化チタン膜3を形成した。

【0061】酸化チタン膜3を形成するための酸化チタン懸濁液としては、市販の酸化チタン懸濁液(Solaronix社製、商品名Ti-Nanoxide D)を使用した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレード法を用いて $10\mu\text{m}$ 程度の膜厚、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 程度の面積で、透明導電膜2側に塗布し、 80°C で30分間予備乾燥した後、 500°C で40分間空气中で焼成した。その結果、膜厚が $7\mu\text{m}$ の酸化チタン膜3が得られた。

【0062】次にルテニウム色素(小島化学株式会社製、商品名:ルテニウム錯体)を無水エタノールに濃度 4×10^{-4} モル/リットルで溶解させ、吸着用色素溶液を調製した。この吸着用色素溶液と、上記により得られた酸化チタン膜3と透明導電膜2とを具備した透明基板1とを容器に入れ、1分間煮沸を行った後、10分間放置することにより、酸化チタン膜3に色素を吸着させた。その後、無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約20分間乾燥させた。

【0063】次にゲル中に保持させる電解液を調製した。すなわち、プロピレンカーボナート(以下PCと記載する)を溶媒として、濃度0.5モル/リットルのヨウ化リチウムと濃度0.05モル/リットルのヨウ素を溶解させたものを電解液とした。

【0064】化合物Aとして下記合成方法1により合成した化合物13.20g、化合物Bとしてジエチルトルエンジアミン1g、上記電解液127.8gを用いて、モノマー溶液を調製した。

【0065】(合成方法1)反応容器中にポリテトラメチレングリコール(三菱化成工業株式会社製、商品名:PTMG2000)100重量部に対して、トリレンジイソシアネート18重量部と触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05重量部を加え、 80°C で反応を行

い、分子量2350の化合物を得た。

【0066】上記により得られたモノマー溶液を、以下の手順で酸化チタン膜3に含浸させた。

【0067】(1)真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜2を具備した透明基板1上の酸化チタン膜3を入れ、ロータリーポンプで約10分間真空引きする。(2)真空容器内を真空状態に保ちながらモノマー溶液をシャーレ内に注入し、約10分間浸漬させ、酸化チタン膜3中にモノマー溶液を十分にしみ込ませる。(3)図2(c)に示すようにポリイミド製のセパレーター4、白金膜5を具備した導電性基板6を設置し、治具にて固定する。その後、約 90°C で60分間加熱することにより、熱重合させ、ゲル電解質層7を形成する。

【0068】上述した方法で形成したゲル電解質層7を含む色素増感型太陽電池は、液体からなる電解質を含有する太陽電池と同等の変換効率を有していることが確認された。具体的には、短絡電流が $13.9[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 、開放電圧が $0.71[\text{V}]$ 、フィルファクターが 0.67 、変換効率が $6.6[\%]$ (測定条件:AM-1.5($100\text{mW}/\text{cm}^2$))の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

【0069】以下の実施例2～16では、化合物A、化合物Bを変えてそれぞれゲル電解質層7を形成し、その他の工程および構成材料については、実施例1に準じて色素増感型太陽電池を作製した。これら各色素増感型太陽電池について変換効率を測定した。その結果を表1に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

【0070】〔実施例2〕化合物Aとしてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名:コロネートL)1.3g、化合物Bとしてポリエーテルアミン(HUNTSMAN社製、商品名:ジェファーマミンT-5000)10g、電解液101.7gを使用した。

【0071】〔実施例3〕化合物Aとして下記合成方法2により合成した化合物4.2g、化合物Bとしてポリエーテルアミン(HUNTSMAN社製、商品名:ジェファーマミンT-5000)2g、電解液200gを使用した。

【0072】(合成方法2)反応容器中に出発物質としてのグリセリン92g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、さらにエチレンオキシド5.950gとプロピレンオキシド3.970gを仕込み、 130°C で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量10,000のエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート5.3gと触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、 80°C で3時間反応を行い、分子量10,520の化合物を得た。

【0073】〔実施例4〕化合物Aとしてトリレンジイソシアネート0.87g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-5000）10g、電解液97.8gを使用した。

【0074】〔実施例5〕化合物Aとして下記合成方法3により合成した化合物45.8g、化合物Bとしてジメチルチオトルエンジアミン1g、電解液420gを使用した。

【0075】（合成方法3）反応容器中に出発物質としてのジグリセリン166g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、さらにエチレンオキサイド11,270gとブチレンオキサイド7,490gを仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量18,920の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート3.7gと触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、分子量19,620の化合物を得た。

【0076】〔実施例6〕化合物Aとしてイソホロンジイソシアネート0.67g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-5000）10g、電解液60.5gを使用した。

【0077】〔実施例7〕化合物Aとして下記合成方法4により合成した化合物41.5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-2000）10g、電解液464g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.005gを使用した。

【0078】（合成方法4）反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール62g、触媒としての水酸化カリウム30gを仕込み、エチレンオキサイド6,340gとプロピレンオキサイド1,570gを仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量7,960の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにヘキサメチレンジイソシアネート4.2g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1gを加え、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100gを加えて80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して、分子量8,300の化合物を得た。

【0079】〔実施例8〕化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物9.5gと、下記合成方法5により得られた化合物2.5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-230）1g、電解液116.3gを使用した。

【0080】（合成方法5）反応容器中でポリエステル

ポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファントールPL-2010）53.4gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

【0081】〔実施例9〕化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物3.2gと、下記合成方法6により得られた化合物1.7g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-400）1g、電解液23.6g、触媒としてのトリエチレンジアミン0.01gを使用した。

【0082】（合成方法6）反応容器中でポリプロラクタジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルL205AL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

【0083】〔実施例10〕化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物1.1gと、下記合成方法7により得られた化合物14g、化合物Bとしてエチレンジアミン1g、電解液145gを使用した。

【0084】（合成方法7）反応容器中でポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセルCD205PL）50gとトリレンジイソシアネート34.8gとを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05gを加え、70℃で反応を行い、化合物を得た。

【0085】〔実施例11〕化合物Aとしてポリブタジエンプレポリマー（出光アトケム株式会社製、商品名：Polybd-HTP-9）15.8g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンT-3000）10g、電解液146gを使用した。

【0086】〔実施例12〕化合物Aとして下記合成方法8により得られた化合物5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-2000）10g、電解液135gを使用した。

【0087】（合成方法8）反応容器中でポリオレフィン系ポリオール（東亜合成株式会社製、商品名：カルボジオールD-1000）50gとトリレンジイソシアネート18gとをメチルエチルケトンに溶解し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.04gを加え、60℃で反応を行った後、メチルエチルケトンを除去し、化合物を得た。

【0088】〔実施例13〕化合物Aとして上記合成方法2により得られた化合物91.2g、化合物Bとしてシリコンアミン（チッソ株式会社製、商品名：FM-3311）8g、ポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーマンD-400）2g、電

解液 911 g を使用した。

【0089】【実施例 14】化合物 A として下記合成方法 9 により得られた化合物 2.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-2000）1 g、電解液 31.5 g、触媒としてのトリエチレンジアミン 0.005 g を使用した。

【0090】（合成方法 9）ヘキサクロシクロトリフオスファゼン 3,480 g の開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量 200 のポリエチレングリコール 120 g のナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール 1080 g のナトリウム塩との縮合反応によって、分子量 13,350 のポリフオスファゼンポリオールを得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 0.8 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量 13,450 の化合物を得た。

【0091】【実施例 15】化合物 A として下記合成方法 10 により得られた化合物 96 g、化合物 B としてジエチルトルエンジアミン 1 g、電解液 874 g、触媒としてのスタナスオレート 0.01 g を使用した。

【0092】（合成方法 10）反応容器中に出発物質としてのソルビトール 182 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、エチレンオキサイド 38,720 g とプロピレンオキサイド 9,860 g をさらに仕込み、130℃で 10 時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 48,560 の六官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 2.1 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量 49,620 の化合物を得た。

【0093】【実施例 16】化合物 A として下記合成方法 11 により得られた化合物 14.2 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン T-3000）10 g、電解液 218 g を使用した。

【0094】（合成方法 11）反応容器中でポリイソブレンポリオール（出光アトケム株式会社製、商品名：Poly ip）250 g とトリレンジイソシアネート 35 g をメチルエチルケトン 500 g に溶解し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加えて 60℃で反応を行った後、メチルエチルケトン除去し、化合物を得た。

【0095】

【表 1】

| | 変換効率 (%) |
|--------|----------|
| 実施例 1 | 6.6 |
| 実施例 2 | 7.2 |
| 実施例 3 | 8.3 |
| 実施例 4 | 7.0 |
| 実施例 5 | 7.1 |
| 実施例 6 | 6.0 |
| 実施例 7 | 7.8 |
| 実施例 8 | 7.0 |
| 実施例 9 | 5.6 |
| 実施例 10 | 8.0 |
| 実施例 11 | 6.2 |
| 実施例 12 | 7.4 |
| 実施例 13 | 7.7 |
| 実施例 14 | 7.4 |
| 実施例 15 | 7.1 |
| 実施例 16 | 7.0 |

【0096】表 1 に示されたように、化合物 A 及び B を変えることにより、色素増感型太陽電池の変換効率に差が見られた。また、全体として分子鎖が長いほど高い変換効率を得られた。これは分子鎖が長いほど形成される高分子化合物のネットワークが大きくなり、酸化還元性電解液の保持力が強まり、そのため、変換効率が高くなったものと考えられる。

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、酸化還元性電解液が高分子化合物の三次元ネットワークに安定かつ多量に保持されているため、高分子フリーの酸化還元性電解液と同等レベルのイオン伝導率を有する高分子電解質を有する色素増感型太陽電池を、従来よりも作業工程を簡略化して製造することができ、また、電解質組成の制御も容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す模式断面図である。

【図 2】本発明における高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池の作製手順を追った模式断面図である。

【符号の説明】

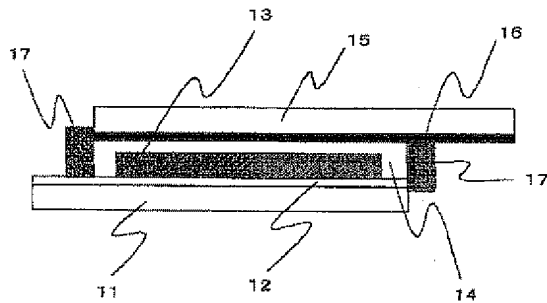
- 1 透明基板
- 2 透明導電膜
- 3 酸化チタン膜
- 4 セパレーター
- 5 白金膜
- 6 導電性基板
- 7 ゲル電解質層

- 11 透明支持体
12 透明導電体膜
13 多孔性半導体層
14 電解液層

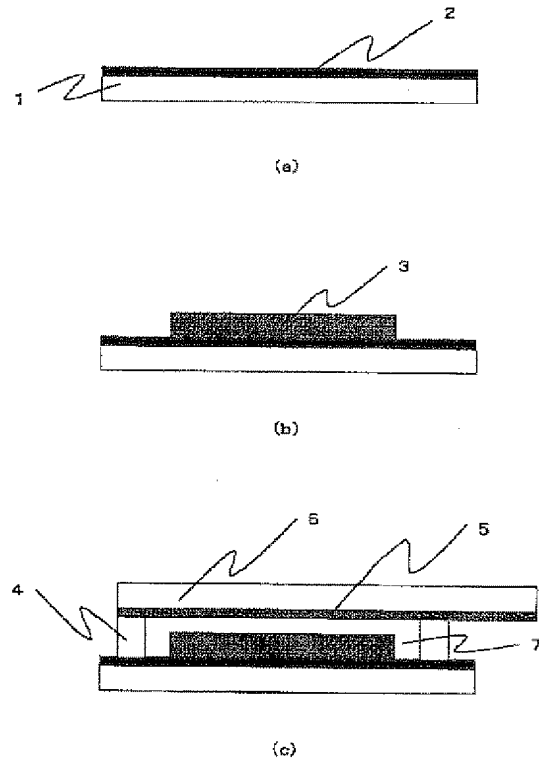
- * 15 対極
16 白金膜
17 エポキシ樹脂

*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 韓 礼元
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72)発明者 山中 良亮
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

- (72)発明者 石古 恵理子
兵庫県加古川市加古川町北在家187-1
第3明伸ビル301
(72)発明者 河野 通之
大阪府寝屋川市香里本通町14-1
Fターム(参考) 5F051 AA14 FA03 FA04 FA06
5H032 AA06 AS16 CC06 CC11 CC17
EE02 EE03 EE04 EE16 HH00

